

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-026553

(43)Date of publication of application : 29.01.2004

(51)Int.Cl.

C01G 23/04

(21)Application number : 2002-184106 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO.LTD

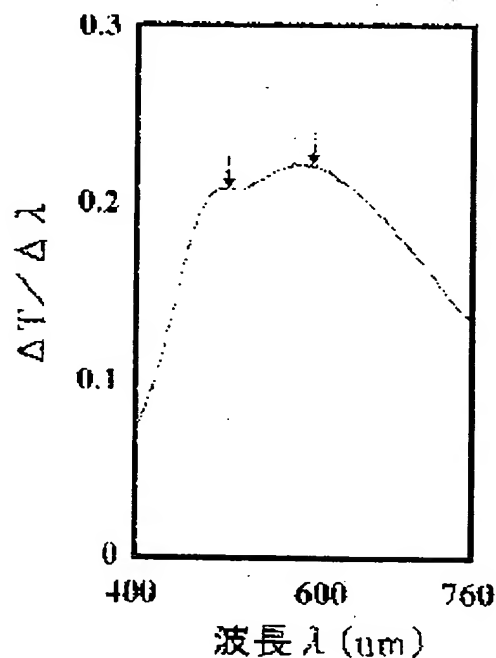
(22)Date of filing : 25.06.2002 (72)Inventor : SAKATANI YOSHIKI
OKUSAKO AKINORI
KOIKE HIRONOBU

(54) TITANIUM OXIDE DISPERSION AND PRESERVATION CONTAINER FOR THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a titanium oxide dispersion for forming a film indicating high hydrophilicity on irradiation with visible light, and a preservation container for the same.

SOLUTION: The titanium oxide dispersion containing titanium oxide and a solvent is characterized in that the average grain size of the titanium oxide is ≤ 100 nm, that the titanium oxide dispersion is regulated to 2wt% in solid content concentration, and that, relating to the primary differential spectra obtained by differentiating the transmission spectra measured by using a UV/visible spectrophotometer, the wavelength to maximize this spectral intensity is 435 to 700 nm. The preservation container has a container wall having an average transmittance of $\leq 10\%$ to a wavelength of 400 to 600 nm and an average transmittance of $\geq 20\%$ to a wavelength of 600 to 800 nm.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other]

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP 2004-26553 A 2004.1.29

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-28553

(P2004-28553A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl.⁷

C01G 23/04

F1

C01G 23/04

B

テーマコード(参考)

4G047

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-184106 (P2002-184106)
(22) 出願日 平成14年6月25日(2002.6.25)(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(74) 代理人 100093285
弁護士 久保山 隆
(74) 代理人 100113000
弁護士 中山 亨
(74) 代理人 100119471
弁護士 橋本 雅之
(72) 発明者 国谷 隆彰
愛媛県新居浜市恩間町5番1号 住友化学
工業株式会社内
(72) 発明者 奥田 謙治
愛媛県新居浜市恩間町5番1号 住友化学
工業株式会社内

最終頁に続く

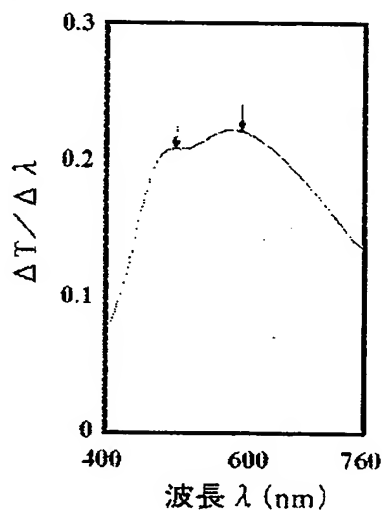
(54) 【発明の名称】 酸化チタン分散液およびその保存容器

(57) 【要約】

【課題】 可視光照射に対して高い親水性を示す膜を形成可能な酸化チタン分散液およびその保存容器を提供する。

【解決手段】 酸化チタンと溶媒を含有する酸化チタン分散液であって、該酸化チタンの平均粒子径が100nm以下であり、かつ該酸化チタン分散液を固形分濃度2重量%に調整し、紫外可視分光光度計を用いて測定された透過スペクトルを微分して得られる1次微分スペクトルについて、そのスペクトル強度が極大となる波長が435～700nmにあることを特徴とする酸化チタン分散液、および波長400～600nmの平均透過率が10%以下であり、かつ波長600～800nmの平均透過率が20%以上である容器をもつことを特徴とする酸化チタン分散液用保存容器。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

酸化チタンと溶媒を含有する酸化チタン分散液であって、該酸化チタンの平均粒子径が100 nm以下であり、かつ該酸化チタン分散液を固形分濃度2重量%に調整分光光度計を用いて測定された透過スペクトルを微分して得られる1次微分について、そのスペクトル強度が極大となる波長が435～700 nmにある酸化チタン分散液。

【請求項 2】

酸化チタンの平均粒子径が40 nm以下である請求項1記載の酸化チタン分散液。

【請求項 3】

波長400～600 nmの平均透過率が10%以下であり、かつ波長600 nmの平均透過率が20%以上である容器壁をもつことを特徴とする酸化チタン容器。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、酸化チタン分散液およびその保存容器に関するものであり、詳細の形成に適した酸化チタン分散液およびその保存容器に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

近年、光照射により親水性を発現する膜が注目され、その膜を形成できる酸化チタン分散液の各種検討がなされ、一部のものは市販もされている。ところが、嫌用酸化チタン分散液から得られる膜は、紫外光線が照射されると、ある程度示すものの、可視光線の照射下では十分な親水性を示さないものであった。

【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明者らは、可視光照射に対して高い親水性を示す膜を形成可能な酸化チタン分散液を開発すべく、研究を行った結果、特定粒子径の酸化チタンを含有し、ある程度有する酸化チタン分散液によれば、可視光線の照射により親水性を発現することを発見し、本発明を完成するに至った。

【0004】**【課題を解決するための手段】**

すなわち本発明は、酸化チタンと溶媒を含有する酸化チタン分散液であって、その平均粒子径が100 nm以下であり、かつ該酸化チタン分散液を固形分に調整し、紫外可視分光光度計を用いて測定された透過スペクトルを微分し、1次微分スペクトルについて、そのスペクトル強度が極大となる波長が435 nmにあることを特徴とする酸化チタン分散液を提供するものである。

【0005】

また本発明は、この酸化チタン分散液の保存に適した容器、すなわち波長400 nmの平均透過率が10%以下であり、かつ波長600～800 nmの平均透過率が20%以上である容器壁をもつことを特徴とする酸化チタン分散液用保存容器もである。

【0006】**【発明の実施の形態】**

ましくは5重量%以上であり、また30重量%以下である。

【0007】

分散液に含有される溶媒は、例えば、イオン交換水、過酸化水素水のようなタノール、メタノール、2-プロパノール、ブタノールのようなアルコール、2-ブタノンのようなケトン性媒体、ヘキサン、ヘプタンのようなバ物媒体、ベンゼン、フェノール、トルエン、キシレン、アニリンのような芳体などが挙げられ、なかでも水性媒体、アルコール性媒体が好ましい。

【0008】

またこの分散液は、透過スペクトルを波長について微分することで得られるクトル（以下、透過1次微分スペクトルという。）のスペクトル強度が極大435nm以上、700nm以下の範囲にあるものである。極大となる波長ある分散液を用いることにより、可視光線の照射に対して高い親水性を示すことができる。スペクトル強度が極大となる波長は、450nm以上、さらにm以上、また700nm以下、さらには670nm以下にあることが好まし過スペクトルは、分散液を固形分濃度2重量%に調整した後、紫外可視分光で測定することにより得られる。

【0009】

本発明の分散液は、通常、透過スペクトルから求められる波長800nmにを T_1 （%）とし、波長400nmにおける透過率を T_2 （%）としたとき $X = T_2 / T_1$ （1）

で示される指数 X が0.175以下、好ましくは0.16以下、さらに好ま55以下である。この指数 X が0.175以下である分散液を用いて形成さ視光線の照射に対してより高い親水性を示す。またこの分散液は、その酸化が、通常、2重量%以上、好ましくは5重量%以上、また30重量%以下、0重量%以下である。酸化チタン含有量は、膜形成対象である材料の種類、の厚みなどに応じて適宜選択することができる。またこの分散液は、使用方じて酸化チタン以外の無機化合物または有機化合物を含むことができる。こ合物や有機化合物は、粒状物であってもよいし、液状物であってもよい。無、シリカ、アルミナ、ゼオライト、モレキュラーシーブ、活性炭、リン酸カ化亜鉛、ジルコニア、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、酸化セリウム、水酸化ランタン、水酸化セリウム、非晶質酸化チタン、非晶晶質アルミナなどがあり、有機化合物には、結合剤などがある。これらの無機化合物は1種または2種以上組み合わせ使用することができる。

【0010】

上で示した特定粒子径の酸化チタンを含有し、特定の分光特性を示す本発明例えば、可視光線の照射に対して触媒活性を示す酸化チタンと溶媒を混合しに媒体攪拌式分散機を用いて分散処理を行うことにより得られる。

【0011】

可視光線の照射に対して触媒活性を示す酸化チタンは、例えば、三塩化チタ₃、四塩化チタン $[TiCl_4]$ 、硫酸チタン $[Ti(SO_4)_2 \cdot nH_2O]$ 、 $0 \leq n \leq 20$ 、オキシ硫酸チタン $[TiOSO_4 \cdot nH_2O]$ 、 $0 \leq n \leq 20$ 、タン $[TiOCl_2]$ のようなチタン化合物と、アンモニア、ヒドラジン、アミン、モノエタノールアミン、非環式アミン化合物、環式脂肪族アミン化

(4)

JP 2004-26553 A 2004.1.29

に変えるのに必要な塩基の化学量論量を超える量であることが好ましく、例えば1、1モル倍以上、さらには1、5モル倍以上、また20モル倍以下、さらには10モル倍以下であることが好ましい。

[0012]

チタン化合物と混合される溶媒は、上で示した水性媒体、アルコール性媒体、ケトン性媒体、パラフィン化合物媒体、芳香族化合物媒体などが挙げられる。

[0013]

酸化チタンと溶媒の混合物は、分散剤を含むことができる。分散剤としては、例えば、無機酸、無機塩基、有機酸、有機塩基または有機酸塩などが挙げられる。無機酸の具体例は、塩酸のような二元酸（水素酸ともいう）、硝酸、硫酸、リン酸、過塩素酸、炭酸のよう 10
なオキソ酸（酸素酸ともいう）などであり、無機塩基の具体例は、アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどであり、有機酸の具体例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸のようなモノカルボン酸、蓚酸、グルタル酸、コハク酸、マロン酸、マレイン酸、アジピン酸のようなジカルボン酸、クエン酸のようなトリカルボン酸、グリシンのようなアミノ酸などであり、有機塩基の具体例は、尿素などであり、また有機酸塩の具体例は、蓚酸アンモニウム、蓚酸ナトリウムのようなカルボン酸塩などである。このときの分散剤の量は、酸化チタンに対して、通常0、005モル倍以上、好ましくは0、01モル倍以上、さらに好ましくは0、03モル倍以上、また400モル倍以下、好ましくは5モル倍以下である。

[0014]

上の混合物の分散処理は、媒体攪拌式分散機を用いて行われる。このときの媒体攪拌式分散機は、容器と、容器内の分散媒体と、この媒体に挿入した攪拌機構とからなり、攪拌機構により媒体に力を伝達し、分散媒体のせん断・摩擦作用によって分散を行う装置である。攪拌機構の構造により、スクリュウ型、流通管型、攪拌槽型、アニュラー（環状）型などがあり、市販装置としては、例えば、スーパーアベックスミル（商品名、コトブキ技研製）などがある。分散媒体は、通常、ジルコニア、ガラス、アルミナのような材質からなるビーズまたはボールであり、その外径は、通常0、3mm以下、好ましくは0、2mm以下、さらに好ましくは0、1mm以下である。媒体攪拌式分散機を用いる分散処理の一例を図1により説明する。媒体攪拌式分散機本体1は、容器2と、容器2内の分散媒体3と、分散媒体3を攪拌するための攪拌羽根4と、攪拌羽根4を駆動するためのモーター（ 30
図示せず）とから構成されている。容器2には、酸化チタンと溶媒の混合物を導入するための入口5と分散処理された混合物を排出するための出口6が設けられている。容器2の出口6とポンプ7は配管8を介して接続され、ポンプ7と入口5は配管9を介して接続され、分散処理された混合物が、ポンプ7により繰り返し容器2に導入できるようになっている。この装置では、分散媒体の量、攪拌羽根の周速度、循環ポンプ7の送液量（＝循環液流量）、処理時間を変えることにより、分散液中の酸化チタンの粒子径や分散液の分光特性を調節することができる。また分散媒体のせん断・摩擦作用による発熱にともなって容器2内の温度が上昇するのを抑制するため、媒体攪拌式分散機本体1、配管8または配管9に冷却機構10を設けることが好ましい。

[0015]

分散処理は、酸化チタンの結晶構造を実質的に変えない条件で行うことが好ましく、例えば90℃未満の温度で行うことが好ましい。酸化チタンの結晶構造を保持する観点からは、低温で分散処理を行うことが好ましく、80℃以下、さらには75℃以下で行うことが好ましい。一方、分散処理の温度があまり低くなると、得られる分散液の安定性が低下するので、10℃以上、さらには15℃以上が好ましい。分散処理は、複数回に分けて行うことができ、必要に応じて混合物のpHを調整してから行ってもよい。通常、pH調整には、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、蓚酸のような酸、またはアンモニア、尿素、ヒドラジン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化ルビジウムのような塩基が用いられる。また分散処理前または処理後、無機化合物（シリカ、アルミナ、ゼオライト、モレキュラーシーブ、活性炭、リン酸カルシウム、酸化亜鉛、ジル 50

(5)

JP 2004-265

コニア、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化ランタン、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化ランタン、水酸化セリウム、非晶質酸化チタン、非晶質シリカ、非晶質ゲル等）または有機化合物（結合剤など）を混合することができ、必要に応じ、混合物に残存する酸化チタン凝集粒のような粗大粒子を除去する操作また含有量を調整する操作を行ってもよい。

【0016】

本発明の保存容器は、波長400～600nmの平均透過率が10%以下で長600～800nmの平均透過率が20%以上、好ましくは50%以上でもつものである。このような容器壁をもつ保存容器は、上で示した酸化チタン分散液に適するものである。この保存容器に分散液を保存することにより、分散液の残量を目視で容易に確認することができ作業性が良くなる。容器壁の透過率特性が達成できるものであればよく、例えば、ガラス、プラスチックなどが挙げられ、またこれらの表面に遮光フィルムのような光学機能性フタを貼り付けたもの、または顔料などを含有させたものであってもよい。

【0017】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されない。なお、酸化チタン分散液の透過率および透過1次微分スペクトルのピークが極大となる波長ならびに酸化チタンの平均粒子径および結晶構造は以下の通りである。

【0018】

透過率(%)、透過1次微分スペクトル：

横1cm、縦1cm、高さ4.5cmの石英製セルの1つに、固形分濃度2%の試料（酸化チタン分散液）を入れ、同型石英セルの他の1つに水を入れた紫外可視分光光度計（商品名“UV-2500PC”、島津製作所製）のセルを参照セルとし、硫酸バリウムを標準白板として、酸化チタン分散液の透過率を測定した。このスペクトルから、波長800nmにおける透過率 T_2 および400nmにおける透過率 T_1 （%）を求めた。また、この紫外可視分光光度計を用いて、上で得た透過スペクトルのうち、波長400～760nmの範囲を波長 λ について $\Delta\lambda=40$ nmの条件で微分して、透過1次微分スペクトルを求めた。さらに、このソフトウェアを使って、透過1次微分スペクトルのピークが極大となる波長を求めた。

【0019】

平均粒子径(nm)：

サブミクロン粒度分布測定装置（商品名“N4Plus”、コールター製）を用いて、試料の粒度分布を測定し、累積50重量%径を求め、これを平均粒子径とした。

【0020】

結晶構造：

X線回折装置（商品名“RAD-IIA”、理学電機製）を用いて、試料のX線回折パターンを測定し、そのスペクトルから結晶構造を求めた。

【0021】

実施例1

(6)

JP 2004-26553 A 2004.1.29

た反応容器にイオン交換水4700gを入れた。pHコントローラーのpH設定を4とした。またアンモニア水を供給するときの速度は50ml/分に設定した。この反応容器では、容器内の液のpHが設定値より低くなると、アンモニア水が供給されはじめ、pHが設定値になるまで前記速度にて連続供給される。この反応容器に、内容物を145rpmで攪拌しながら、上で得られた混合溶液を50ml/分で添加し、pHコントローラーにより反応容器に供給されるアンモニア水と反応させた。このときの反応温度は、23℃～51℃の範囲であった。得られた生成物を攪拌しながら1時間保持し、ついで25重量%アンモニア水（試薬特級、和光純薬工業製）を供給して、スラリーを得た。反応容器に供給されたアンモニア水の合計量は3690gであり、オキシ硫酸チタンを水酸化チタンに変えるために必要な量の2倍であった。上のスラリーを濾過し、得られた固形物をイオン交換水で洗浄、乾燥した後、350℃の空气中で8時間焼成した。その後、室温まで冷却して、粒子状酸化チタンを得た。この酸化チタンは、結晶構造がアナターゼであり、含水率が15重量%であった。

【0022】

【酸化チタン分散液の調製】

イオン交換水1287gにシュウ酸二水和物（試薬特級、和光純薬工業製）18.5gとシュウ酸アンモニウム水和物（試薬特級、和光純薬工業製）20gを溶解して得られた水溶液と上の粒子状酸化チタン225gを混合した。この混合物を、媒体攪拌式分散機（商品名“スーパードアベックスミル”、コトブキ技研製）を用いて、分散媒体：直径0.05mmのジルコニア製ビーズ2.22kg、攪拌羽根：周速度9.7m/秒、循環液流量：28kg/h、処理温度：18～28℃、処理時間：70分の条件で分散処理した後、濾過して、分散液を得た。この分散液中の酸化チタンは、平均粒子径が37nmであり、結晶構造がアナターゼであった。酸化チタン分散液にイオン交換水を加えて、酸化チタン含有量を2重量%に調整した後、分散液の透過スペクトルを測定し、透過1次微分スペクトルを求めた。透過スペクトルを図2に、透過1次微分スペクトルを図3に、そのスペクトル強度が極大となる波長を表1に示す。この分散液の波長800nmにおける透過率 T_1 は72.91%、400nmにおける透過率 T_2 は1.33%、指数 $X (=T_2/T_1)$ は0.018であった。

【0023】

【表1】

	実施例1	比較例1
透過1次微分スペクトルの	496.5	410.5
スペクトル強度が極大となる波長 (nm)	588.0	

【0024】

【酸化チタン膜の形成】

酸化チタン含有量2重量%の分散液を縦76mm、横26mm、厚さ1mmのスライド硝子に塗布し、スピンコーター（商品名“1H-D3”、ミカサ製）を用いて、300rpmで5秒間、次に500rpmで30秒間回転させて過剰の分散液を取り除いた後、スライド硝子を110℃で乾燥した。スライド硝子に分散液を塗布、乾燥する操作を合計2回行って、スライド硝子の片面全体に酸化チタン膜を形成した後、この酸化チタン膜に、ブラックライトを光源として用いて光を照射し、その後乾燥剤を入れた遮光機能を有するデシケーター中で、3日間保管した。

【0025】

【酸化チタン膜の親水性評価】

(7)

JP 2004-255

上で得られた酸化チタン膜について、水滴の接触角を接触角計（“CA-A面科学製”）を用いて測定した。その後、この酸化チタン膜に、500Wキセ商品名“ランプ”UXL-500SX”、ウシオ電機製）を取り付けた光源“オフ”ティカルモシ”ユレックスSX-U1500XQ”、ウシオ電機製30nm以下の紫外線をカットするフィルター（商品名“Y-45”、旭テ）と波長約830nm以上の赤外線をカットするフィルター（商品名“スールト”フィルター”、ウシオ電機製）を装着したものを光源として用い、2で光照射したときの水滴の接触角を調べることにより、膜の親水性を評価し、光照射前の水滴の接触角19°が、光照射9時間後に12°となり、光水性が向上した。

【0026】

比較例1

市販の光触媒用酸化チタンコーティング剤（商品名“STS-02”、固形重量%、分散液中酸化チタンの平均粒子径：94nm、石原産業製）について分濃度を2重量%に調整した後、透過スペクトルを測定し、透過1次微分スめた。透過スペクトルを図4に、透過1次微分スペクトルを図5に、そのスが極大となる波長を表1に示す。

【0027】

上記光触媒用酸化チタンコーティング剤（商品名“STS-02”）を用い実施例1の「酸化チタン膜の形成」と同じ操作を行い、スライド硝子の片面全膜を形成した。この酸化チタン膜について、実施例1の「酸化チタン膜のと同じ条件で、評価した。その結果、この膜では、光照射前の水滴の接触角照射34時間後も低下しなかった。

【0028】

【発明の効果】

本発明の酸化チタン分散液によれば、可視光線の照射に対して高い親水性をすることができる。また本発明の保存容器は、この酸化チタン分散液の保存、分散液の物性を損なうことなく屋外または屋内照明下で長期間保管すること、また塗布などの作業性も向上させる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の分散液の調製に用いられる分散処理装置例。

【図2】 実施例1で用いた酸化チタン分散液の透過スペクトル。

【図3】 実施例1で用いた酸化チタン分散液の透過一次スペクトル。

【図4】 比較例1で用いた酸化チタン分散液の透過スペクトル。

【図5】 比較例1で用いた酸化チタン分散液の透過一次スペクトル。

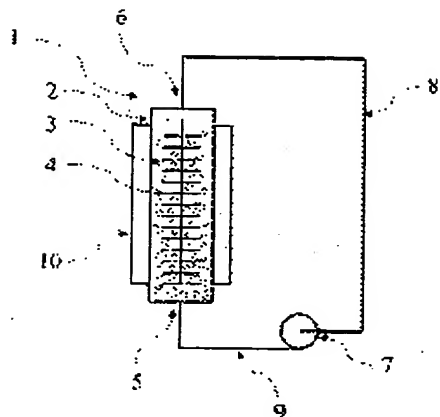
【符号の説明】

- 1 媒体攪拌式分散機本体
- 2 容器
- 3 分散媒体
- 4 攪拌羽根
- 7 ポンプ

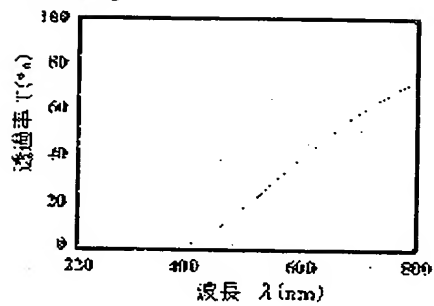
(8)

JP 2004-265

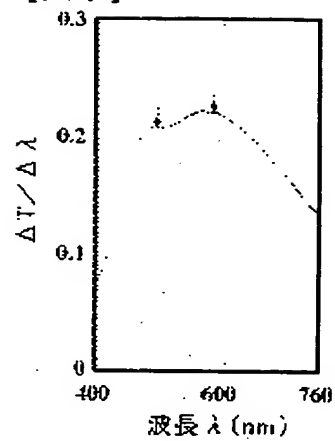
【図 1】



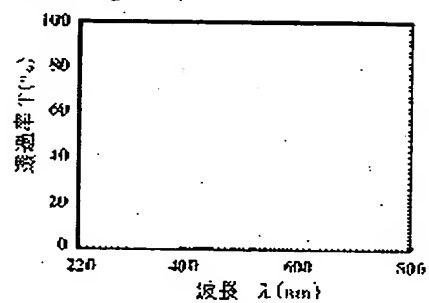
【図 2】



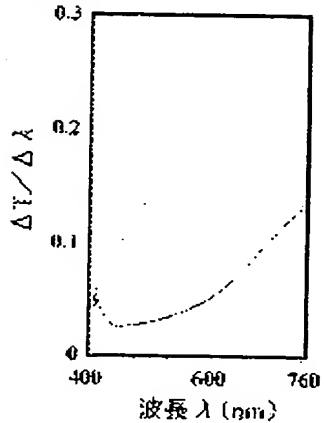
【図 3】



【図 4】



【図 5】



(9)

JP 2004-265

フロントページの続き

(72)発明者 小池 宏信

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4C047 CA02 CB05 CC03 CD04 CD07